

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/005769

22. 4. 2004

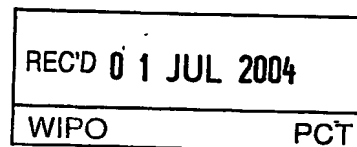
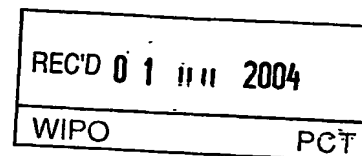
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月24日

出願番号
Application Number: 特願2003-120463
[ST. 10/C]: [JP2003-120463]

出願人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

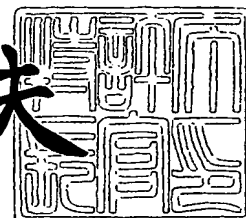


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3047254

【書類名】 特許願

【整理番号】 2003-010

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/62

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 中山 昭

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 鈴木 隆雄

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電極用バインダー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 N-メチルピロリドン (NMP) に可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (A) の単位 15～80 重量%と、NMP に不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (B) の単位 20～85 重量%とを有し、

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを EC : DEC = 1 : 2 (20℃での容積比) で混合してなる混合溶媒に LiPF_6 を 1 モル/リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が 4 以下の共重合体からなるリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 2】 NMP に可溶な重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (a 成分) と、NMP に不溶な重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (b 成分) とを多段重合して得られる重合体であって、

EC と DEC とを EC : DEC = 1 : 2 (20℃での容積比) で混合してなる混合溶媒に LiPF_6 を 1 モル/リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が 4 以下の共重合体からなるリチウムイオン二次電池用バインダー。

【請求項 3】 前記多段重合が、前記 a 成分を重合する一段目の重合工程と、引き続いて前記 b 成分を重合する二段目の重合工程とを有するものである請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 4】 前記一段目の重合工程が、a 成分 15～80 重量部を重合転化率が 60～97 重量%に達するまで重合する工程であり、前記二段目の重合工程が、b 成分 20～85 重量部 (ただし、全単量体量は 100 重量部である) を添加して全単量体量に対する重合転化率が 90 重量%以上に達するまで重合する工程である請求項 3 記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 5】 前記多段重合が三段階の重合工程からなるものである請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 6】 前記多段重合が、前記 a 成分の一部を重合する一段目の重合工程と、引き続いて前記 b 成分を重合する二段目の重合工程と、引き続いて a 成

分の残部を重合する三段目の重合工程とを有するものである請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 7】 前記一段目の重合工程が、a 成分 5 ～ 50 重量部を重合転化率が 60 ～ 97 重量%に達するまで重合する工程であり、前記二段目の重合工程が、b 成分 20 ～ 85 重量部を添加してその段階までに添加された単量体の総積算量に対する重合転化率が 60 ～ 97 重量%に達するまで重合する工程であり、前記三段目の重合工程が、a 成分 5 ～ 50 重量部（ただし、全単量体量は 100 重量部である）を添加して全単量体量に対する重合転化率が 90 重量%以上に達するまで重合する工程である請求項 6 記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダー。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダーと、電極活物質と、有機液状媒体とを、含有してなるリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池電極用バインダーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してあるリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項 10】 請求項 9 記載の電極を有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池電極用バインダーおよび該バインダーを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物、ならびにリチウムイオン二次電池用電極および該電極を有するリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年普及が著しいノート型パソコンや携帯電話、PDA などの携帯端末の電源には、リチウムイオン二次電池などの二次電池が多用されている。最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、これに伴い電池の高性能化、特に高容量化と充放電速度（レート特性）の向上が、強く求められ

ている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、正極と負極とをセパレーターを介して配置し、電解液とともに容器内に収納した構造を有する。電極（正極および負極）は、電極活物質（以下、単に「活物質」ということがある。）と、必要に応じて導電付与剤などとをリチウムイオン二次電池電極用バインダー（以下、単に「バインダー」ということがある。）によりアルミニウムや銅などの集電体に結着させたものである。電極は、通常、バインダーを水やN-メチルピロリドン（NMP）などの液状媒体に溶解または分散させ、これに活物質などを混合して得られるリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物（以下、単に「スラリー」ということがある。）を集電体に塗布して、該液状媒体を乾燥などにより除去して、電極層として結着させて形成される。

【0004】

電池容量は、活物質の充填量に強く影響される。一方、レート特性は電子の移動の容易さに影響され、レート特性の向上にはカーボンなどの導電付与剤の増量が効果的である。電池という限られた空間内で活物質と導電付与剤とを増量するには、バインダー量を低減する必要がある。しかしながら、バインダー量を少なくすると電極層の結着性が損なわれるという問題があった。

【0005】

結着性に優れたバインダーとして、アクリル酸又はメタクリル酸エステル、アクリロニトリル及び酸成分を有するビニルモノマーからなる共重合体が知られている（特許文献1参照）。この共重合体は水やNMPに不溶なため、スラリーを製造する際には増粘剤を併用して集電体に塗布するのに好適な粘度に調整して用いられる。

【0006】

ところが、スラリーの固形分濃度が通常70%以上と高いため、混合が不十分になったり各成分が凝集したりして、スラリー中の活物質や導電付与剤の分散状態が不均一になる問題があった。不均一なスラリーを用いて電極を作成すると、イオン伝導性が悪化して電池容量が低下したり、活物質の結着性が低下して集電

体から活物質が剥離するという問題が生じる。

【0007】

活物質や導電付与剤が高度に分散したスラリーを得る方法として、(1) 活物質とバインダーを混練して得られるペーストAと、(2) 導電付与剤と増粘剤とを混練して得られるペーストBと、を混合してスラリーを得る方法が提案されている(特許文献2参照)。しかしこの方法では工程が煩雑であり、またペーストA、Bおよびスラリーについてそれぞれに製造設備が必要になるなど、設備面での制約も大きかった。

【0008】

ポリフッ化ビニリデンやポリアクリロニトリルなどの、NMPに可溶な重合体をバインダーとして用いる方法も知られている。しかしこれらのバインダーを用いて製造した電極は柔軟性に欠けるため、折る、巻くなどして電池容器に収納する際に電極層のひび割れや剥離が起こる場合があった。

【0009】

【特許文献1】

特開平8-287915号公報

【特許文献2】

特開2003-45432号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況のもとで、本発明の目的は、結着性が良好で、かつ柔軟な電極層を有する電極を工業的に得ることができるリチウムイオン二次電池電極用バインダーおよび該バインダーを含有するリチウムイオン二次電池電極用スラリー、ならびにリチウムイオン二次電池用電極および該電極を有するリチウムイオン二次電池を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、NMPに可溶な単独重合体を与える単量体の単位とNMPに不溶な単独重合体を与える単量体の単位とを

特定の割合で含有し、特定の電解液に対する膨潤度が低い重合体をバインダーとして用いると、活物質や導電付与剤が高度に分散し、かつ塗布性が良好なスラリーが得られることを見出した。さらに該スラリーを用いると、柔軟で結着性に優れた電極層を有する電極が得られることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0012】

かくして本発明によれば、N-メチルピロリドン（NMP）に可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体（A）の単位15～80重量%と、NMPに不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体（B）の単位20～85重量%とを有し、

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とをEC：DEC＝1：2（20℃での容積比）で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が4以下の共重合体からなるリチウムイオン二次電池電極用バインダーが提供される。

【0013】

また本発明によれば、NMPに可溶な重合体を与えるエチレン性不飽和単量体（a成分）と、NMPに不溶な重合体を与えるエチレン性不飽和単量体（b成分）とを多段重合して得られる重合体であって、

ECとDECとをEC：DEC＝1：2（20℃での容積比）で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が4以下の共重合体からなるリチウムイオン二次電池用バインダーが提供される。

【0014】

前記多段重合は、前記a成分を重合する一段目の重合工程と、引き続いて前記b成分を重合する二段目の重合工程とを有するものであることが好ましく、前記一段目の重合工程が、a成分15～80重量部を重合転化率が60～97重量%に達するまで重合する工程であり、前記二段目の重合工程が、b成分20～85重量部（ただし、全単量体量は100重量部である）を添加して全単量体量に対する重合転化率が90重量%以上に達するまで重合する工程であるとより好まし

い。

【0015】

また前記多段重合は、三段階の重合工程からなるものであることが好ましく、前記 a 成分の一部を重合する一段目の重合工程と、引き続いて前記 b 成分を重合する二段目の重合工程と、引き続いて a 成分の残部を重合する三段目の重合工程とを有するものであることがより好ましく、前記一段目の重合工程が、a 成分 5～50 重量部を重合転化率が 60～97 重量%に達するまで重合する工程であり、前記二段目の重合工程が、b 成分 20～85 重量部を添加してその段階までに添加された単量体の総積算量に対する重合転化率が 60～97 重量%に達するまで重合する工程であり、前記三段目の重合工程が、a 成分 5～50 重量部（ただし、全単量体量は 100 重量部である）を添加して全単量体量に対する重合転化率が 90 重量%以上に達するまで重合する工程であることが特に好ましい。

【0016】

さらに本発明によれば、上記のリチウムイオン二次電池電極用バインダーと、電極活物質と、有機液状媒体とを、含有してなるリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物が提供される。

また本発明によれば、上記のリチウムイオン二次電池電極用バインダーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してあるリチウムイオン二次電池用電極、および該電極を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を項分けして詳細に説明する。

1) リチウムイオン二次電池電極用バインダー

本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダーは、N-メチルピロリドン（NMP）に可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体（A）の単位 15～80 重量%と、NMP に不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体（B）の単位 20～85 重量%とを有し、

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを EC：DEC = 1：2（20℃での容積比）で混合してなる混合溶媒に LiPF_6 を 1

モル／リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が4以下の共重合体からなるものである。

【0018】

NMPに可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体(A)としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物；

スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル化合物；

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチルなどの非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が6以下のエチレン性不飽和カルボン酸エステル；などが挙げられる。中でも、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物やメタクリル酸メチルが好ましい。これらの単量体は単独でも二種以上組み合わせて用いても良い。

【0019】

NMPに不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体(B)としては、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、クロトン酸2-エチルヘキシルなどの非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が7以上のエチレン性不飽和カルボン酸エステル；

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸；

1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2、

3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどの共役ジエン；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの1-オレフィン；などが挙げられる。中でも、柔軟性に優れるバインダーを得る観点から、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が7以上のエチレン性不飽和カルボン酸エステルや共役ジエンが好ましく、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が7以上のエチレン性不飽和カルボン酸エステルが特に好ましい。

【0020】

NMPに可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体(A)の単位量は、全単量体単位の15～80重量%、好ましくは20～75重量%、より好ましくは25～70重量%である。

【0021】

NMPに不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体(B)の単位量は、全単量体単位の20～85重量%、好ましくは25～80重量%、より好ましくは30～75重量%である。

NMPに可溶な単独重合体を与える単量体と不溶な単独重合体を与える単量体との共重合体とすることで、スラリーとしたときの良好な塗布性と、該スラリーを用いて製造した電極の柔軟性および結着性とを両立させることができる。

【0022】

本発明のバインダーは、ECとDECとをEC:DEC=1:2(20℃での容積比)で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が4以下、好ましくは3.5以下、より好ましくは3以下である。膨潤度が大きすぎると、サイクル特性やレート特性が悪化する。これは、バインダーが膨潤することにより、結着力が次第に低下して集電体から活物質が剥離したり、膨潤したバインダーが集電体を覆って電子の移動を妨げたりするためと考えられる。

【0023】

膨潤度は、以下の方法で測定する。まず常法によりバインダーのキャストフィルムを作成して重量を測定した後、60℃の前記電解液中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオルペーパーでフィルム表面に付着した電

解液を拭きとってすぐに該フィルムの重量を測定し、(浸漬後重量) / (浸漬前重量) の値として膨潤度が求められる。

【0024】

上記のバインダーの製法は特に限定されないが、好適には、NMP に可溶な単独重合体を与える単量体と NMP に不溶な単独重合体を与える単量体とを多段重合して得ることができる。

【0025】

また本発明のバインダーは、NMP に可溶な重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (a 成分) と、NMP に不溶な重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (b 成分) とを多段重合して得られる重合体であって、EC と DEC とを EC : DEC = 1 : 2 (20℃での容積比) で混合してなる混合溶媒に LiPF_6 を 1 モル / リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が 4 以下の共重合体からなるものである。

a 成分および b 成分として用いる単量体はそれぞれ一種でも二種以上の単量体の混合物でもよい。この場合、a 成分には、NMP に可溶な重合体を与える範囲において、NMP に不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (B) を含んでいてもよい。また、b 成分には、NMP に不溶な重合体を与える範囲において、NMP に可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (A) を含んでいてもよい。すなわち、該単量体混合物を共重合して得られる共重合体が NMP に可溶であれば a 成分として用いることができ、不溶であれば b 成分として用いることができる。

【0026】

多段重合は、二段階または三段階で行うことが好ましく、三段階で行うことがより好ましい。四段階以上で行うと、工程が煩雑になり生産性が低下するおそれがある。

二段階で重合を行う場合は、前記 a 成分を重合する一段目の重合工程と、引き続いて前記 b 成分を重合する二段目の重合工程とを有する多段重合であることが好ましい。前記一段目の重合工程における a 成分の量は、好ましくは 15 ~ 80 重量部、より好ましくは 20 ~ 75 重量部、さらに好ましくは 25 ~ 70 重量部

であり、前記二段目の重合工程における b 成分の量は、好ましくは 20～85 重量部、より好ましくは 25～80 重量部、さらに好ましくは 30～75 重量部である（ただし、全単量体量は 100 重量部である）。

【0027】

前記一段目の重合工程における重合転化率は、好ましくは 60～97 重量%、より好ましくは 65～97 重量%、さらに好ましくは 70～95 重量%である。また、二段目の重合工程における全単量体量に対する重合転化率は、好ましくは 90 重量%以上、より好ましくは 95 重量%以上である。

【0028】

三段階で重合を行う場合は、前記 a 成分を重合する一段目の重合工程と、引き続いて前記 b 成分を重合する二段目の重合工程と、引き続いて前記 a 成分を重合する三段目の重合工程とを有する多段重合であることが好ましい。この場合、一段目の重合工程に用いる a 成分と三段目の重合工程に用いる a 成分は、同一であっても異なってもよい。

【0029】

前記一段目の重合工程における a 成分の量は、好ましくは 5～50 重量部、より好ましくは 5～45 重量部、さらに好ましくは 10～40 重量部であり；前記二段目の重合工程における b 成分の量は、好ましくは 20～85 重量部、より好ましくは 25～80 重量部、さらに好ましくは 30～75 重量部であり；前記三段目の重合工程における a 成分の量は、好ましくは 5～50 重量部、より好ましくは 5～45 重量部、さらに好ましくは 10～40 重量部である（ただし、全単量体量は 100 重量部である）。

【0030】

前記一段目および二段目の重合工程における、それぞれの段階までに添加された単量体の総積算量に対する重合転化率は、好ましくは 60～97 重量%、より好ましくは 65～97 重量%、さらに好ましくは 70～95 重量%である。また、三段目の重合工程における全単量体量に対する重合転化率は、好ましくは 90 重量%以上、より好ましくは 95 重量%以上である。

【0031】

多段で重合を行うことにより、得られるバインダーは結着性に優れ、かつ該バインダーを用いて得られるスラリーは活物質や導電付与剤が高度に分散し、かつ塗布性が良好なものとできる。

【0032】

本発明のバインダーの重合方法は特に限定されず、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、または溶液重合法などの公知の重合法が採用できる。中でも、乳化重合法が好ましい。

【0033】

2) リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物

本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物は、前記のバインダーと、電極活物質と、有機液状媒体とを含有するものである。有機液状媒体は、前記のバインダーを溶解または微粒子状に分散させることができるものであれば特に制限されない。具体的には、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。中でもN-メチルピロリドンが、集電体への塗布性やバインダーの分散性が良好なので特に好ましい。

【0034】

本発明のバインダーを有機液状媒体に溶解または分散させる方法は特に制限されない。例えば、乳化重合法によりラテックス状で本発明のバインダーを製造した場合は、ラテックス中の水を特定の有機液状物質に置換する方法が挙げられる。置換方法としては、ラテックスに有機分散媒を加えた後、分散媒中の水分を蒸留法、分散媒相転換法などにより除去する方法などが挙げられる。

【0035】

有機液状媒体の量は、バインダーや後述する活物質および導電付与剤の種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。バインダー、活物質および導電付与剤を合わせた固形分の濃度は、好ましくは50～90重量%、より好ましくは70～90重量%である。

【0036】

本発明のスラリーに用いられる活物質は、電極の種類により適宜選択される。

本発明のスラリーは、正極、負極のいずれにも使用することができるが、正極に使用するのが好ましい。活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 などの遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物；が例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。

【0037】

また、負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ (MCMB)、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子などが挙げられる。活物質の形状や大きさについては特に制限はなく、機械的改質法により表面に導電付与剤を付着させたものも使用できる。

【0038】

本発明のスラリーは、前記本発明のバインダーの他に、他のバインダーを含有してもよい。他のバインダーと併用することにより、スラリーの粘度や流動性、および該スラリーを用いて得られる電極の結着性や柔軟性をより広い範囲で調整することができる。本発明のバインダーと他のバインダーの量の割合は特に限定されないが、重量比で好ましくは1:5~5:1、より好ましくは3:1~1:3である。

【0039】

前記他のバインダーとしては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルなどの α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物の単独重合体； α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物と1-オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸/アクリロニトリル/エチレングリコールジメタ

クリレート共重合体、アクリル酸ブチル／アクリル酸／トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などのアクリルゴム；アクリロニトリル／ブタジエンゴムおよびその水素化物；エチレン／ビニルアルコール共重合体、ビニルアルコール／酢酸ビニル共重合体などのビニルアルコール系重合体；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリペンタフルオロプロピレンのようなフッ素系ポリマー；などが挙げられる。

【0040】

本発明のスラリーには、必要に応じて導電付与剤が添加される。導電付与剤としては、グラファイト、活性炭、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン類などの炭素質材料や、導電性ポリマー、金属粉末などが用いられる。中でも、アセチレンブラック、ファーネスブラックが好ましい。導電付与剤の使用量は、活物質100重量部あたり、通常、0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部である。

【0041】

本発明のスラリーには、その他必要に応じて粘度調整剤、流動化剤などを添加してもよい。

【0042】

本発明のスラリーは、前記各成分を混合して製造される。混合方法および混合順序は特に限定されない。本発明のバインダーを用いることで、混合方法や混合順序によらず活物質や導電付与剤が高度に分散されたスラリーを得ることができる。混合には、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどの混合機を用いることができる。

【0043】

3) リチウムイオン二次電池用電極

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、上記のバインダーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してあるものである。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されない。例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属が挙げられ、特に正極にアルミニウムを、負極に銅を用いた場合、本発明のスラリーの効果が最もよく現れ

る。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ 0. 0 0 1 ~ 0. 5 mm 程度のシート状のものが好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明の電極は、集電体に、本発明のスラリーを塗布し、乾燥することにより、バインダーおよび活物質、さらに必要に応じ加えられた導電付与剤などを含有する電極層を結着させることで製造することができる。

【 0 0 4 5 】

スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーシロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布するスラリー量も特に制限されないが、有機液状媒体を乾燥して除去した後に形成される、活物質、バインダーなどからなる電極層の厚さが、通常、0. 0 0 5 ~ 5 mm、好ましくは 0. 0 1 ~ 2 mm になる量が一般的である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠) 赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥速度は、通常は応力集中によって電極層に亀裂が入ったり、電極層が集電体から剥離したりしない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く液状媒体が除去できるように調整する。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

4) リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記のリチウムイオン二次電池用電極を有するものである。

リチウムイオン二次電池は、上記の電極や電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC 素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もでき

る。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0047】

電解液は、通常のリチウムイオン二次電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。

【0048】

電解質としては、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{S}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0049】

これらの電解質を溶解させる媒体（電解質溶媒）は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類等が挙げられ、中でもカーボネート類が化学的、電気化学的及び熱安定性に優れているので好ましい。

これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。本発明のバインダーはカーボネート類に対する膨潤度が低いので、バインダーが膨潤により結着力が次第に低下して集電体から活物質が剥離したり、バインダーが集電体を覆って電子の移動を妨げたりすることがない。

【0050】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り重量基準

である。

実施例および比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

【0051】

(1) 重合転化率

重合反応時の重合転化率は、重合体の水分散液を乾燥して得られる固形分重量から計算して求めた。なお、重合転化率は、その段階までに添加された単量体の総積算量に対する重合転化率を表す。

(2) 重合体の膨潤度

バインダーとして用いた重合体の、電解液に対する膨潤度は以下のようにして求めた。

重合体 0.2 g を N-メチルピロリドン (NMP) 10 ミリリットルに溶解または分散させた液をポリテトラフルオロエチレン製シートに流延し、乾燥してキャストフィルムを得る。このキャストフィルム 4 cm^2 を切り取って重量を測定した後、60℃の電解液中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオルペーパーでフィルム表面に付着した電解液を拭きとってすぐに該フィルムの重量を測定し、(浸漬後重量) / (浸漬前重量) の値を膨潤度とした。電解液としてはエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを EC : DEC = 1 : 2 (20℃での容積比) で混合してなる混合溶媒に LiPF₆ を 1 モル / リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

【0052】

(3) 重合体の組成比

バインダーを構成する重合体中の、NMP に可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (A) の単位 (NMP 可溶成分) と NMP に不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (B) の単位 (NMP 不溶成分) との比率は、¹H-および¹³C-NMR 測定により求めた。

【0053】

(4) ピール強度

正極の製造

正極用スラリーをアルミニウム箔 (厚さ 20 μm) の片面にドクターブレード

法によって均一に塗布し、120℃で45分間乾燥機で乾燥した。さらに真空乾燥機にて0.6 kPa、120℃で2時間減圧乾燥した後、二軸のロールプレスによって電極密度が3.3 g/cm³となるように圧縮して正極を得た。

負極の製造

負極用スラリーを銅箔（厚さ18 μm）の片面にドクターブレード法によって均一に塗布し、正極と同様の条件で乾燥した。二軸のロールプレスによって電極密度が1.4 g/cm³となるように圧縮して負極を得た。

ピール強度の測定

上記の方法で得た電極（正極または負極）を幅2.5 cm×長さ10 cmの矩形に切り、電極層の表面にセロハンテープを貼り付け、電極を固定し、テープを50 mm/分の速度で180°方向に剥離したときの強度（N/cm）を10回測定し、その平均値を求めた。この値が大きいほど結着強度が高く、活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

【0054】

（5）折り曲げ試験

上記（4）に記す方法で得た電極を幅3 cm×長さ9 cmの矩形に切って机上に置き、長手方向の中央（4.5 cmの所）の上に短手方向に横たえた直径1 mmのステンレス丸棒を半周巻いて180°折り曲げたときの折り曲げ部分外側の塗膜（電極層）の状態を、10枚の電極片について個別に観察し、10枚のいずれにもひび割れまたは剥がれが全く生じていない場合を○、1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた場合を×と評価した。電極層にひび割れまたは剥がれが生じないと、電極が柔軟性に優れることを示す。

【0055】

（6）電池容量および充放電サイクル特性

リチウムイオン二次電池（正極評価用）の製造

正極評価では、負極としては金属リチウムを用いた。

上記（4）に記す方法で製造した正極を直径15 mmの円形に切り抜いた。この正極の電極層面側に直径18 mm、厚さ25 μmの円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーター、負極の金属リチウム、エキスパンドメタルを順に積層

し、これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電池（正極評価用）を製造した。電解液は膨潤度の測定に使用したのと同じものを用いた。

【0056】

リチウムイオン電池（負極評価用）の製造

負極評価では、正極としては金属リチウムを用いた。

上記（4）に記す方法で製造した負極を直径15mmの円形に切り抜いた。この負極の電極層面側にセパレーター、正極の金属リチウム、エキスパンドメタルを順に積層し、これをコイン型外装容器中に収納し、後の工程は正極評価用電池と同様にしてコイン型電池（負極評価用）を製造した。なお、セパレーター、コイン型外装容器および電解液も、正極評価用と同種のものを用いた。

【0057】

電池容量および充放電サイクル特性の測定

上記の方法で製造したコイン型電池を用いて、正極の評価においては3Vから4.2Vまで、負極の評価においては0Vから1.2Vまで、所定の温度で0.1Cの定電流法によって充放電を繰り返した。3サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定し、3サイクル目の放電容量を電池容量とした。単位はmAh/g（活物質当たり）である。

また、3サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど容量減が少なく、充放電サイクル特性に優れていることを示す。

【0058】

（8）充放電レート特性

測定条件を、定電流量を1Cに変更したほかは、電池容量の測定と同様に各定電流量における3サイクル目の放電容量を測定した。3サイクル目における0.

1 Cでの放電容量に対する1 Cでの放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど、高速充放電が可能であり、充放電レート特性に優れていることを示す。

【0059】

実施例 1

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水400部、アクリロニトリル26部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部および過硫酸カリウム3部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して一段目の重合を開始した。重合転化率が85%に到達した時点で、二段目の単量体として2-エチルヘキシルアクリレート48部を添加して反応を継続した。二段目の重合転化率が90%に到達した時点で、三段目の単量体としてアクリロトリル26部を添加し、重合転化率が99%になった時点で冷却して重合を停止した。以上のように三段重合で得られたラテックスに水酸化リチウムを加え、pHを7に調製した。次いで、総重量の3倍量のN-メチルピロリドン（NMP）を加え、エバポレーターで水分を蒸発させ、固形分濃度が8重量%の重合体A-1のNMP分散液を得た。

【0060】

プラネタリーミキサーに活物質としてコバルト酸リチウム100部、導電付与剤としてアセチレンブラック（電気化学社製）3部を仕込み、固形分濃度が90%となるようにNMPを添加して、20分攪拌、混合した。その後、上記の重合体A-1のNMP溶液を固形分基準で1部加え、固形分濃度82%で90分混練した後、さらにNMPを加えスラリー粘度を調整した。このスラリーを用いて正極電極を作製した。重合体A-1の組成および膨潤度、ならびに得られた電極および電池の特性を測定した結果を表1に示す。

【0061】

【表 1】

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	B-1	B-2	B-3	B-4
一段目重合成分(重量部)											
2-エチルヘキシルアクリレート	26	40	20	16			25	26	58	83	100
アクリロニトリル									40	12	
メタクリル酸									2	5	
メタクリル酸メチル					20	40					
二段目重合転化率(重量%)	85	90	70	81	72	88	85	55	98	98	97
二段目重合成分(重量部)											
2-エチルヘキシルアクリレート	48	58	58	68		60		48			
ドデシルアクリレート					60						
ブタジエン							55				
メタクリル酸		2	2								
二段目重合転化率(重量%)	90	98	85	80	85	97	90	50			
三段目重合成分(重量部)											
アクリロニトリル	26		20	16	20		20	26			
三段目重合転化率(重量%)	99		97	85	97		96	98			
重合体の組成比(NMP可溶成分/不溶成分)	52/48	40/60	40/60	32/68	40/60	40/60	45/55	52/48	40/60	12/88	100/0
対電解液膨潤度	1.7	1.8	2	1.8	2.2	2	1.6	溶解	溶解	2.8	1.3
電極特性											
電極構造	正極	正極	正極	正極	正極	正極	負極	正極	正極	製造不可	正極
バインダー使用量(部)	1	1	1	1	1	1	1.3	1	1	—	1.5
ピール強度(N/cm)	0.09	0.10	0.10	0.08	0.08	0.08	0.10	0.08	0.10	—	0.10
折り曲げ試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	×
電池特性											
電池容量(mAh/g)	145	147	145	146	142	145	345	138	127	—	136
充放電サイクル特性(%)	69	66	63	65	65	68	75	39	40	—	38
充放電レート特性(%)	49	42	43	46	45	48	65	28	25	—	28

【0062】

実施例 2

一段目のアクリロニトリルの量を40部とし、重合転化率が90%に到達した時点で、二段目の単量体として2-エチルヘキシルアクリレート58部とメタクリル酸2部の混合物を添加し、重合転化率が98%になった時点で冷却して重合を停止し、二段重合でラテックスを得た。以後は実施例1と同様にして固形分濃度が8重量%の重合体A-2のNMP分散液を得た。この重合体A-2を用いて正極電極を作製した。重合体A-2の組成および膨潤度、ならびに該重合体を用いて得られた電極および電池の特性を測定した結果を表1に示す。

【0063】

実施例 3～5

表1に示す処方とした他は、実施例1と同様にして重合体A-3～A-5を得た。得られた重合体の組成および膨潤度、ならびに該重合体を用いて実施例1と同様にして製造した電極および電池の特性を測定した結果を表1に示す。

【0064】

実施例 6

表1に示す処方とした他は、実施例2と同様にして重合体A-6を得た。得られた重合体の組成および膨潤度、ならびに該重合体を用いて実施例1と同様にし

て製造した電極および電池の特性を測定した結果を表1に示す。

【0065】

実施例7

表1に示す処方とした他は、実施例1と同様にして重合体A-7のNMP分散液を得た。

プラネタリーミキサーに上記の重合体A-7のNMP溶液を固形分基準で1.3部、活物質としてメゾカーボンマイクロビーズを96部仕込み、固形分濃度が65%となるようにNMPを添加して、攪拌、混合した。このスラリーを用いて負極電極を作製した。重合体A-7の組成および膨潤度、ならびに該重合体を用いて得られた電極および電池の特性を測定した結果を表1に示す。

【0066】

比較例1

各重合段階での重合転化率を表1に示すように変えた他は、実施例1と同様にして重合体B-1を得た。得られた重合体は電解液に溶解した（膨潤度は無限大であった）。得られた重合体の組成および膨潤度、ならびに該重合体を用いて実施例1と同様にして製造した電極および電池の特性を測定した結果を表1に示す。

【0067】

比較例2

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水400部、アクリロニトリル40部、2-エチルヘキシルアクリレート58部、メタクリル酸2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部および過硫酸カリウム3部を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却して重合を停止し、一括重合でラテックスを得た。以後は実施例1と同様にして重合体B-2を得た。得られた重合体は電解液に溶解した（膨潤度は無限大であった）。得られた重合体の組成および膨潤度、ならびに該重合体を用いて実施例1と同様にして製造した電極および電池の特性を測定した結果を表1に示す。

【0068】

比較例 3

表 1 に示す処方とした他は、比較例 2 と同様にして重合体 B-3 を得た。得られた重合体の NMP 可溶成分 (A) / 不溶成分 (B) の組成比は 12 / 88 であった。この重合体 B-3 を用いて、実施例 1 と同様にして正極電極の作製を試みたが、スラリーの流動性が悪く、またプレス時に塗膜が集電体から剥がれたため電極の製造ができなかった。

【0069】

比較例 4

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水 400 部、部分ケン化ポリビニルアルコール 0.3 部、メチルセルロース 0.2 部、アゾビスイソブチロニトリルを 0.2 部、アクリロニトリル 97 部、アクリル酸 3 部を仕込み、80℃で 8 時間反応させてアクリロニトリルの単独重合体 B-4 を得た。得られた重合体の組成および膨潤度、ならびに該重合体を用いて実施例 1 と同様にして製造した電極および電池の特性を測定した結果を表 1 に示す。

【0070】

製造例 1

表 2 に示す処方とした他は、比較例 2 と同様にして重合体 C を得た。得られた重合体の組成および膨潤度を表 2 に示す。

【0071】

製造例 2

アクリロニトリル 100 部に代えて、アクリロニトリル 97 部とアクリル酸 3 部を用いた他は、比較例 4 と同様にして重合体 D を得た。得られた重合体の組成および膨潤度を表 2 に示す。

【0072】

製造例 3

アクリロニトリルの量を 90 部とし、アクリル酸 3 部に代えてアクリル酸メチル 10 部を用いた他は、製造例 2 と同様にして重合体 E を得た。得られた重合体の組成および膨潤度を表 2 に示す。

【0073】

実施例 8

プラネタリーミキサーに活物質としてコバルト酸リチウム 100 部、導電付与剤としてアセチレンブラック（電気化学社製）3 部を仕込み、固形分濃度が 90 % となるように NMP を添加して、20 分攪拌、混合した。その後、実施例 1 で得た重合体 A-1 の NMP 分散液を固形分基準で 0.5 部と表 2 に示す組成、膨潤度の重合体 C の NMP 分散液を固形分基準で 0.5 部加え、固形分濃度 82 % で 90 分混練した後、さらに NMP を加えスラリー粘度を調整した。このスラリーを用いて正極電極を作製した。用いた全バインダー中の NMP 可溶成分/NMP 不溶成分の割合、ならびに得られた電極および電池の特性を測定した結果を表 3 に示す。

【0074】

【表 2】

	C	D	E	F
重合体組成(重量%)				
2-エチルヘキシルアクリレート	86			
アクリロニトリル	9	97	90	
アクリル酸	4	3		
ジエチレングリコールジメタクリレート	1			
アクリル酸メチル			10	
フッ化ビニリデン				100
重合体の組成比(NMP可溶成分/不溶成分)	9/91	97/3	90/10	100/0
対電解液	1.7	1.4	1.6	1.3

【0075】

【表 3】

	実施例				比較例	
	8	9	10	11	5	6
バインダー種	A-1	A-1	A-2	A-4	B-3	B-4
バインダー使用量(部)	0.5	0.7	0.7	0.4	0.7	0.3
併用したバインダー						
重合体 C (部)	0.5			0.5		0.7
重合体 D (部)		0.3				
重合体 E (部)			0.3			
重合体 F (部)				0.3	0.3	
バインダーの組成比 (NMP可溶成分/不溶成分)	31/69	66/34	55/45	39/61	38/62	36/62
電極特性						
ピール強度(N/cm)	0.11	0.12	0.10	0.10	0.06	0.06
折り曲げ試験	○	○	○	○	○	○
電池特性						
電池容量(mAh/g)	143	144	141	146	120	131
充放電サイクル特性(%)	67	67	69	70	32	45
充放電レート特性(%)	44	43	46	48	25	31

【0076】

実施例 9～11、比較例 5、6

バインダーとして用いる重合体の種類および量を表3に示すものとした他は、実施例8と同様にして電極を作製した。なお、重合体Fとしては、ポリフッ化ビニリデン#1100（クレハ化学社製）を用いた。用いた全バインダー中のNMP可溶成分/NMP不溶成分の割合、ならびに得られた電極および電池の特性を測定した結果を表3に示す。

【0077】

本発明のバインダーを用いて製造された電極は、単独で用いても他のバインダーと併用しても結着性能が優れ、かつ高い柔軟性を示した。また、この電極を有するリチウムイオン二次電池は、高い電池容量と良好なサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れるものであった（実施例1～11）。一方、電解液に溶解するバインダーを用いた場合は、電極の柔軟性は高いが電池を作成した場合に電解液に対する耐性が劣るため、充放電サイクル特性や充放電レート特性が低下した（比較例1、2）。

【0078】

また、NMP不溶成分が多すぎるバインダーを用いると、均一なスラリーを得

ることが困難であるため、電極の製造ができなかった（比較例 3）。反面、NMP 可溶成分が多すぎるバインダーを用いると、得られる電極は柔軟性に劣るため、電極層にひび割れ、剥がれが生じる場合があり、電池を作成した場合に充放電サイクル特性や充放電レート特性が低下した（比較例 4）。また NMP 可溶成分が多すぎるバインダーと NMP 不溶成分が多すぎるバインダーを併用した場合でも、均一なスラリーを得ることが困難なために結着力が劣り、得られる電池の性能も低いものであった。

【0079】

【発明の効果】

本発明のリチウムイオン二次電池電極用バインダーを用いると、結着性が良好で、かつ柔軟な電極層を有する電極を容易に得ることができる。この電極は耐電解液性に優れるので、該電極を備えたりチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と良好なサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結着性が良好で、かつ柔軟な電極層を有する電極を工業的有利に得ることができるリチウムイオン二次電池用バインダーを提供すること。

【解決手段】 N-メチルピロリドン (NMP) に可溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (A) の単位 15～80 重量%と、NMP に不溶な単独重合体を与えるエチレン性不飽和単量体 (B) の単位 20～85 重量%とを有し、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを EC : DEC = 1 : 2 (20℃での容積比) で混合してなる混合溶媒に LiPF_6 を 1 モル/リットルの濃度で溶解させてなる電解液に対する膨潤度が 4 以下の共重合体からなるリチウムイオン二次電池電極用バインダー。該バインダーは、NMP に可溶な単独重合体を与える単量体と NMP に不溶な単独重合体を与える単量体とを多段重合して得ることができる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-120463
受付番号	50300690357
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 4月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 4月24日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 0 4 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名 日本ゼオン株式会社